第36卷 第4期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.4
2016年8月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Aug. 2016

# 无溶剂环氧防腐涂层在模拟海水冲刷条件下的电化学行为

赵洪涛 陆卫中 李 京 郑玉贵

中国科学院金属研究所 沈阳 110016

**摘要:** 通过EIS对3种无溶剂环氧防腐涂层在60 ℃下流速为2 m/s、含1%(质量分数) 石英砂的模拟海水环境中的失效行为进行了研究,并利用SEM观察了冲刷后涂层的表面形貌,利用激光共聚焦显微镜 (CLSM) 观察了涂层/金属的断面形貌。结果表明,与静态条件相比,流动含砂条件明显加速了无溶剂涂层的失效过程。冲刷条件下,胺类固化环氧粉末涂层和酚醛胺固化环氧液体涂层由于固化交联速度慢,结构比较致密,失效过程主要分为3个阶段:介质在涂层中传输阶段、基体金属腐蚀发生阶段和基体金属腐蚀发展与涂层失效阶段;酚醛固化环氧粉末涂层由于固化速度快,内部孔隙较多,涂层较快形成贯穿通道,失效中期阶段缩短且不明显,失效过程主要为两个阶段。研究结果表明,涂层体系内部存在孔隙是加速涂层失效的一个重要因素。

**关键词:** 无溶剂环氧防腐涂层 冲刷 海水 电化学行为 孔隙

**中图分类号:** TG174.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)04-0295-11

# Electrochemical Behavior of Solvent-free Epoxy Coating during Erosion in Simulated Flowing Sea Water

ZHAO Hongtao, LU Weizhong, LI Jing, ZHENG Yugui

*Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

**Abstract:** The electrochemical behavior of three solvent-free epoxy coatings on Q345E carbon steel during corrosion-erosion induced by flowing slurry of simulated sea water with 1% (mass fraction) of sand at 60 ℃ was investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscope (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM), respectively. The results showed that the flowing slurry induced erosion aggravated the deterioration of coatings. The amine-cured epoxy powder coating and phenolic aldehyde amine-cured liquid epoxy coating were cured with slow speed and thus much densified, accordingly, their deterioration process experienced three stages: firstly, the inward migration of corrosive medium; secondly, the corrosion initiation of the substrate metal; thirdly, the corrosion propagation of the substrate metal beneath the coating and finally the failure of coatings. On the contrary, the phenolic aldehyde-cured epoxy powder coating was cured with fast speed and thus much porous, its deterioration process experienced two stages with a shortened second stage. Therefore, the existence of pores in the coating is one of the important factors for inducing failure of coatings during corrosion-erosion.

**Key words:** solvent-free epoxy coating, erosion, sea water, electrochemical behavior, pore

**定稿日期:** 2015-09-09

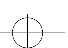
**基金项目:** 中国科学院知识创新工程项目 (KGCX2-YW-219) 资助

**作者简介:** 赵洪涛,男,1990年生,硕士生

**通讯作者:** 陆卫中,E-mail: wzlu@imr.ac.cn,研究方向为高性能防腐涂层技术和耐久性评价

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.142





## 1 前言

环氧粉末涂层和无溶剂环氧液体涂层统称为无溶剂环氧防腐涂层，由于其对腐蚀性介质的优异屏蔽性能和良好的粘结性能，并且绿色环保，正在广泛应用于海水环境下钢结构和混凝土的防腐[1]。目前，对无溶剂环氧涂层的研究大多集中在静态条件下其失效机制的研究[2,3]。然而海洋环境中的结构件大部分在流动、含砂、温度等综合因素作用条件下服役，如飞溅区、潮差区、海水区和海泥冲刷区等。

Wei等[4]采用自制的旋转圆筒装置对比研究了环氧粉末涂层在静态浸泡和低流速 (0.3 m/s) 不含磨料的3%(质量分数)NaCl溶液中的失效行为。Thu等[5]用电化学阻抗谱 (EIS) 对比了3种有溶剂的有机涂层体系在层流条件下的失效行为。Wang和Bierwagen[6]采用模拟管道流装置探讨了层流条件下流速对有机涂层失效行为的影响，指出：随着流速的增加，涂层的屏蔽性能显著下降，但是涂层的失效机制并没有发生改变，流动条件可以作为一种加速涂层失效的研究手段。骆素珍等[7-9]利用自制的旋转圆盘式冲刷腐蚀试验机通过物理称重法研究了流速、含砂量和砂粒粒径等环境参数对环氧粉末涂层冲蚀特性的影响，得到了冲蚀率与这些参数之间的规律，但没有对环氧粉末涂层在冲刷条件下的电化学失效机理进行研究。上述工作者主要研究有溶剂有机涂层在低流速、无砂、管道流动条件下的失效行为，但是对无溶剂有机涂层在较高流速 (≥2 m/s)、含砂冲刷条件下的电化学失效行为和机理研究较少。

本文以两种环氧粉末涂层和一种无溶剂环氧液体涂层为研究对象，采用EIS对3种厚膜型有机涂层在较高流速 (2 m/s)、含1%(质量分数，下同) 石英砂 (中粒径D50为140.7 μm) 的3.5%(质量分数，下同) NaCl溶液模拟海水环境中的失效行为进行了研究，探讨有机涂层在此环境下的失效机理；并用激光共聚焦显微镜 (CLSM) 观察了涂层/金属的断面，分析成膜方式对涂层内部结构的影响；用扫描电镜 (SEM) 观察冲刷后涂层的表面形貌，分析涂层磨损机理。为开发在苛刻海洋环境下应用的高性能环氧涂料提供理论基础和实验依据。

## 2 实验方法

将结构钢16Mn(Q345E) 钢棒加工成15 mm×30 mm×2 mm的块状试样，分别用乙醇和丙酮除去油污，然后喷砂除锈达到Sa 2.5级，并用超声清洗吹干待用。本实验采用3种市售的无溶剂环氧防腐涂料，分别命名为环氧粉末涂料A，环氧粉末涂料B和无溶剂环氧液体涂料C (其固含量大于97%)。3种涂料体系的树脂基料为固体或液体双酚A型环氧树脂，固化剂体系分别为固体胺类 (高温慢速固化)、改性酚醛树脂 (高温快速固化) 和改性液体酚醛胺 (常温慢速固化)，涂层体系颜填料均为硅灰石、钛白粉和炭黑。

环氧粉末涂层A和B采用熔融静电喷涂法，将试样放入恒温加热炉 (240±2) ℃中预热10 min，然后在试样表面进行静电喷涂环氧粉末涂料，再放入恒温加热炉固化，环氧粉末涂层A在 (230±2) ℃固化30 min，环氧粉末涂层B在 (230±2) ℃固化10 min，取出分别空冷。无溶剂环氧液体涂层C体系采用手工刮涂的方法在室温低湿度条件下制备试样，待其实干后置于 (80±2) ℃ 烘箱中固化24 h。采用Q200差示扫描量热仪 (DSC) 按照SY/T 0315方法测定涂层玻璃化转变温度 ($T_{g2}$)，无溶剂环氧涂层A和B以及无溶剂环氧涂层C的 $T_{g2}$ 分别为113.1，98.1和80.6 ℃。涂层试样分别进行涂层厚度和漏点检测，挑选出涂层厚度为 (280±20) μm的试样作为实验样品。将试片背面焊上Cu导线后用环氧树脂将试片灌封，样品工作和测试面积约为4 cm$^2$。

冲刷磨损实验采用自制恒温可调速旋转磨损冲刷装置，如图1所示，在流速为2 m/s、含1%石英砂、温度为 (60±2) ℃的3.5%NaCl溶液模拟海水中进行，静态浸泡介质为3.5%NaCl溶液，温度为 (60±2) ℃，每组实验采用3个平行试样。EIS测试采用PAR 273A电化学工作站和5210锁相放大器进行离线测试，测试频率范围为$10^5$~$10^{-2}$ Hz。为了增加信噪比，在浸泡初期扰动信号为50 mV，涂层体系稳定后为20 mV。电解池采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为Pt电极，工作电极为涂层/金属试样，测量软件为Power Suit，实验数据采用ZSimpWin软件进行拟合和分析。

涂层断面形貌观察采用OLYMPUS LEXT OLS4000型激光共聚焦显微镜 (CLSM)，每种涂层各取6片试样观察；冲刷后涂层表面经喷碳处理后采用FEI Nano SEM Nova 430场发射SEM进行观察。

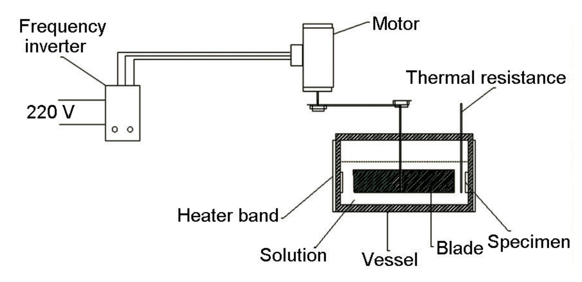



**图1** 冲刷实验装置示意图

**Fig.1** Schematic diagram of device of erosion experiment

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层体系的EIS谱

图2和3分别为环氧粉末涂层A在60 ℃流动冲刷和静态条件下3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的Bode图。由图2a可以看出，环氧粉末涂层A初期的涂层低频阻抗模值$|Z|_{0.01\ Hz}$大于$1\times10^{11}$ Ω·cm²，此时涂层在饱和吸水初期阶段，具有优异的防腐绝缘屏蔽性。在流动含砂条件下，12.5 d后的数量级为$1\times10^7$ Ω·cm²，15 d后升至$1\times10^8$ Ω·cm²以上，此时$|Z|_{0.01\ Hz}$变大的原因是界面处发生了腐蚀反应，腐蚀产物初始阶段反向渗透压作用一定程度上阻塞了腐蚀介质在厚膜型涂层中活性或非活性的传输通道，抑制离子向界面渗透，起到一定的延缓腐蚀作用。浸泡22 d时，下降到$1\times10^7$ Ω·cm²以下，此时观察涂层表面，并未发现起泡，但此时涂层基本失去保护作用[10]。从图3a可以看出，环氧粉末涂层A在静态相同腐蚀介质浸泡条件下低频阻抗模值$|Z|_{0.01\ Hz}$随浸泡时间虽然也呈下降趋势，但是变化特别缓慢，在109 d时仍保持在$1\times10^8$ Ω·cm²以上，涂层在饱和吸水后仍具有很好的屏蔽和保护作用。

图4和5分别为环氧粉末涂层B在流动冲刷和静态浸泡条件下浸泡不同时间的Bode图。由图4a可以看出，初始时涂层低频阻抗值$|Z|_{0.01\ Hz}$大于$1\times10^{11}$ Ω·cm²，此时涂层性能良好。在流动含砂条件下，浸泡15 d时降至$1\times10^7$ Ω·cm²以下，可观察到涂层表面出现微小的起泡，涂层基本失效；此后下降较慢，浸泡22 d时为$2.2\times10^6$ Ω·cm²，26.5 d时升至$4.1\times10^6$ Ω·cm²，此时$|Z|_{0.01\ Hz}$同样出现增大的异常现象，原因与环氧粉末涂层A相同。环氧粉末涂层B在静态相同腐蚀介质浸泡条件下低频阻抗模值$|Z|_{0.01\ Hz}$基本没发生变化 (图5a)，109 d时仍接近$1\times10^{10}$ Ω·cm²，相位角接近90°，说明涂层仍具有很好的屏蔽作用。

图6和7分别为无溶剂环氧液体涂层C在流动冲刷和静态条件下浸泡不同时间的Bode图。由图6a可以看出，初始时涂层低频阻抗值$|Z|_{0.01\ Hz}$大于$1\times10^{11}$ Ω·cm²。在流动含砂条件下，浸泡15 d时低频阻

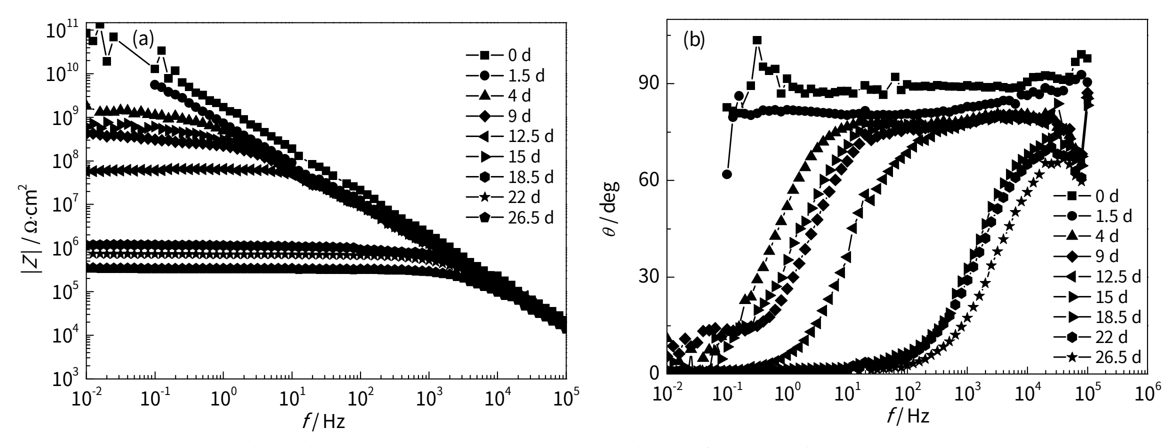



**图2** 环氧粉末涂层A在60 ℃下3.5%NaCl溶液中冲刷条件下浸泡不同时间的Bode图

**Fig.2** Modulus (a) and phase angle (b) diagrams of epoxy powder coating A after immersion in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for different time under erosion condition

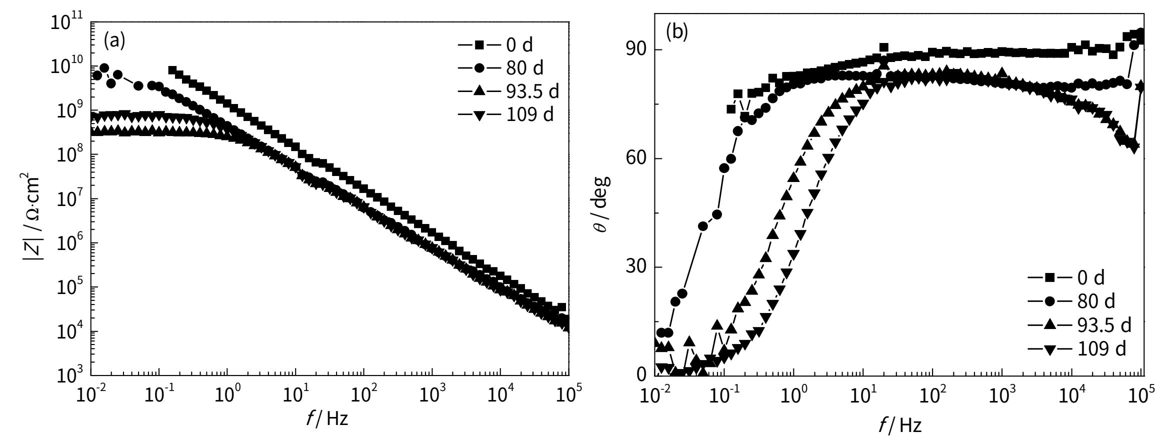
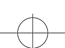



**图3** 环氧粉末涂层A在60 ℃下3.5%NaCl溶液中静态浸泡不同时间的Bode图

**Fig.3** Modulus (a) and phase angle (b) diagrams of epoxy powder coating A after immersion in 3.5%NaCl solution for different time at 60 ℃ under static immersion condition



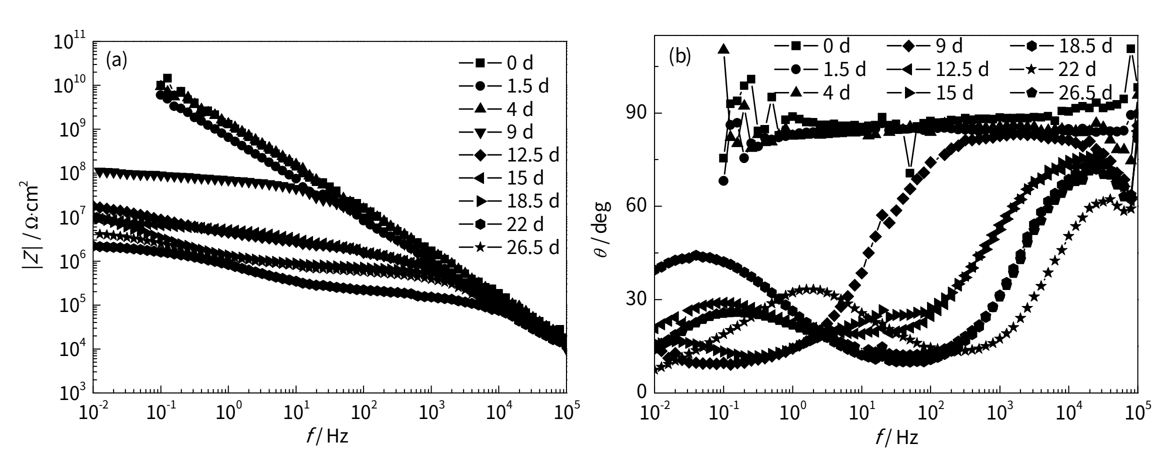


图4 环氧粉末涂层B在60 ℃下3.5%NaCl溶液中流动冲刷条件下浸泡不同时间的Bode图

**Fig.4** Modulus (a) and phase angle (b) diagrams of epoxy powder coating B after immersion in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for different time under erosion condition

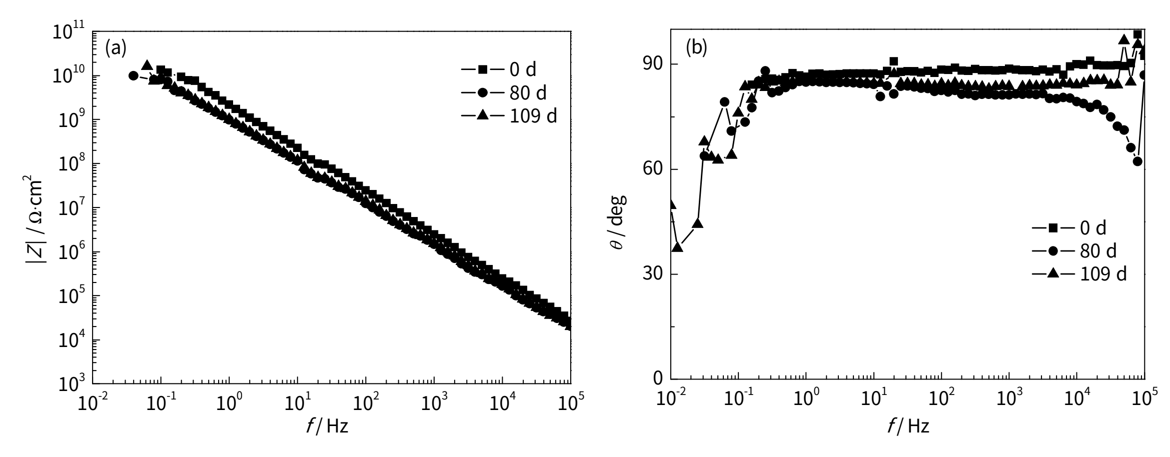


图5 环氧粉末涂层B在60 ℃下3.5%NaCl溶液中静态浸泡不同时间的Bode图

**Fig.5** Modulus (a) and phase angle (b) diagrams of epoxy powder coating B after immersion in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for different time under static immersion condition

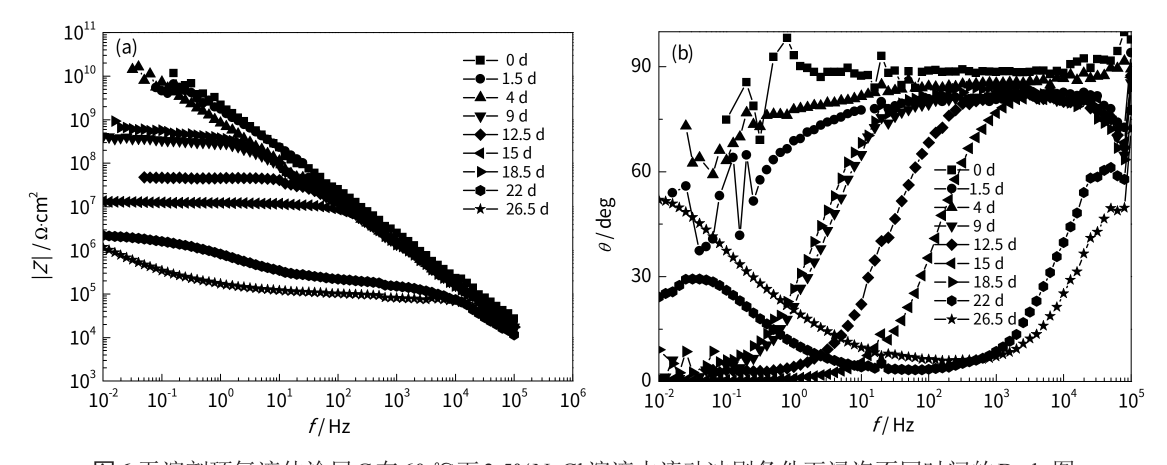


图6 无溶剂环氧液体涂层C在60 ℃下3.5%NaCl溶液中流动冲刷条件下浸泡不同时间的Bode图

**Fig.6** Modulus (a) and phase angle (b) diagrams of solvent-free epoxy liquid coating C after immersion in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for different time under erosion condition

抗值数量级为1×$10^7$ Ω·$cm^2$，浸泡18.5 d时升至1×$10^8$ Ω·$cm^2$以上，此时$|Z|_{0.01\ Hz}$也出现增大的异常现象，浸泡22 d时降到1×$10^7$ Ω·$cm^2$以下，此时观察涂层表面，已经发生起泡。由图7可以看出，无溶剂环氧液体涂层C在静态浸泡条件下低频阻抗模值$|Z|_{0.01\ Hz}$同样基本没发生变化，109 d时仍接近1×$10^{10}$ Ω·$cm^2$，相位角接近90°，说明涂层仍具有很好的保护作用。

图8~10分别为3种无溶剂涂层在流动冲刷条件下60 ℃，3.5%NaCl溶液中不同时间的Nyquist图。

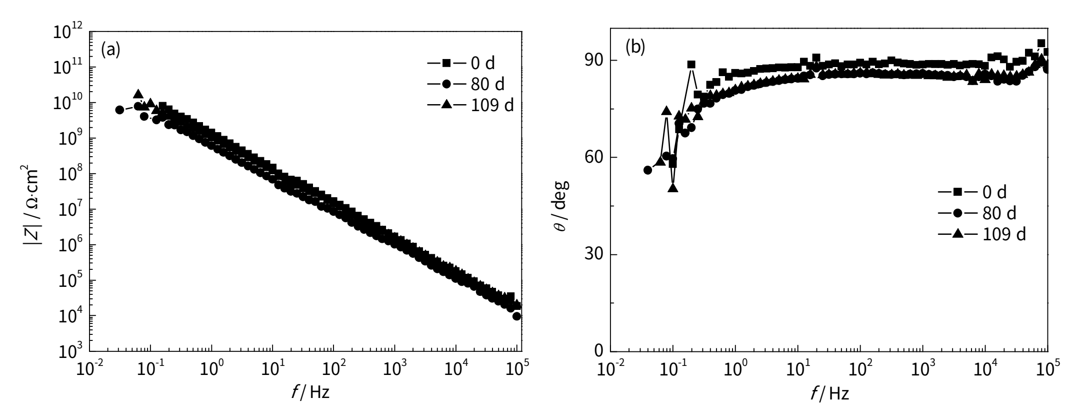



图7 无溶剂环氧涂层C在60 ℃下3.5%NaCl溶液中静态浸泡不同时间的Bode图

**Fig.7** Modulus (a) and phase angle (b) diagrams of solvent-free epoxy liquid coating C after immersion in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for different time under static immersion condition

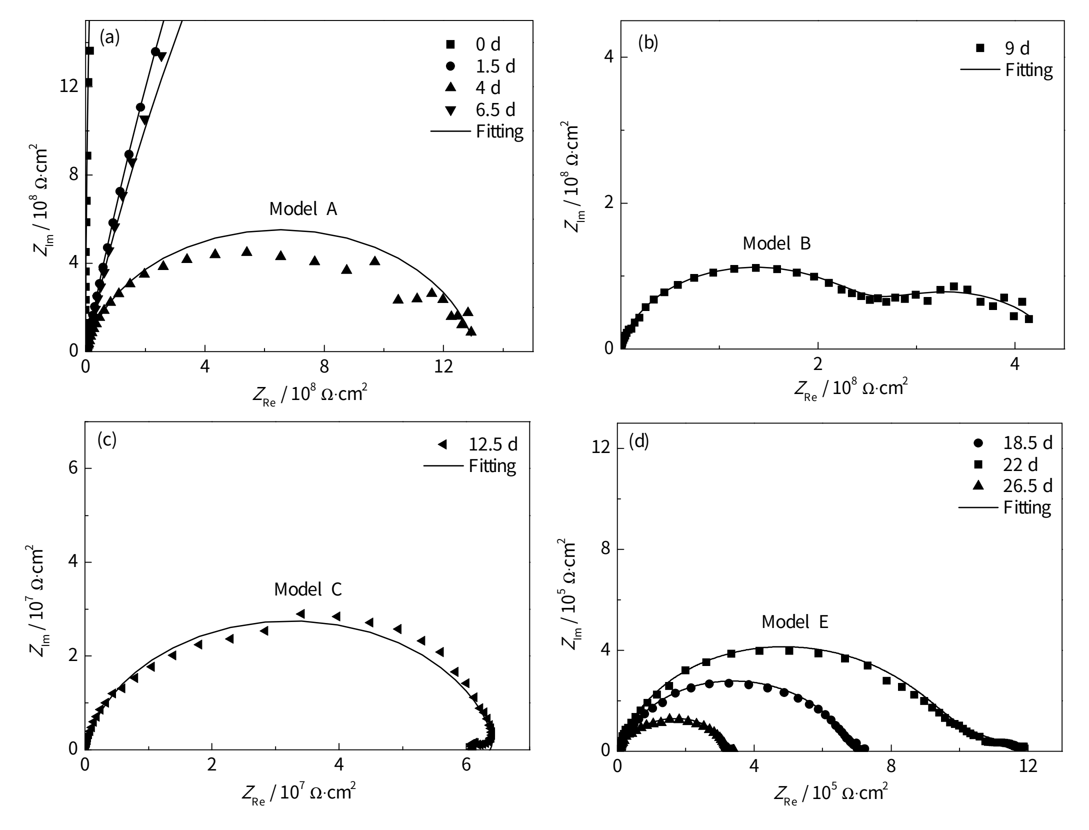



图8 环氧粉末涂层A在60 ℃下3.5%NaCl溶液中冲刷条件下浸泡不同时间的Nyquist图

**Fig.8** Nyquist plots of epoxy powder coating A immersed in 3.5% NaCl solution at 60 ℃ for 0~6.5 d (a), 9 d (b), 12.5 d (c) and 18.5~26.5 d (d) under erosion condition

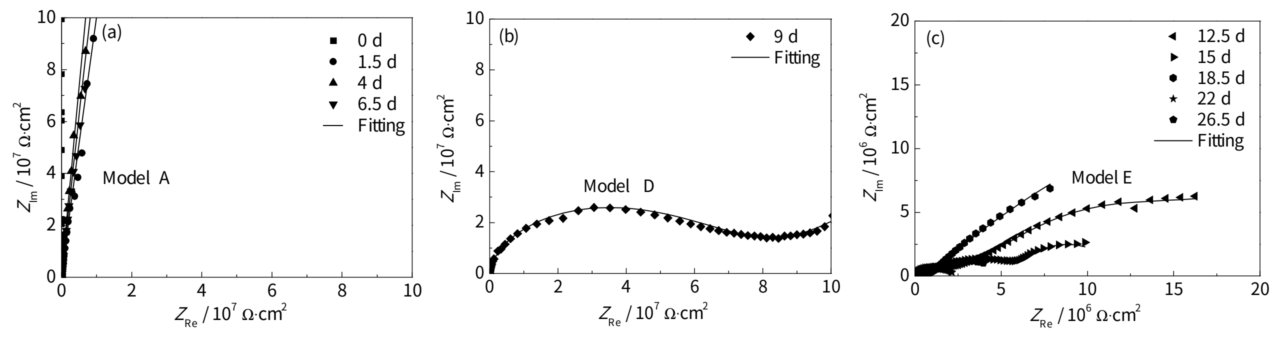



图9 环氧粉末涂层B在60 ℃下3.5%NaCl溶液中冲刷条件下浸泡不同时间的Nyquist图

**Fig.9** Nyquist plots of epoxy powder coating B immersed in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for 0~6.5 d (a), 9 d (b) and 12.5~26.5 d (c) under erosion condition

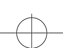


图11为EIS拟合的等效电路图。从图8a，9a和10a可以看出，3种涂层在冲刷初期均呈现单容抗弧，容抗弧半径随浸泡时间延长而减小。对应图11a的等效电路图，$R_s$为溶液电阻，$R_c$和$Q_c$分别为涂层电阻和涂层电容，在此阶段腐蚀介质不断向涂层中扩散，导致涂层电阻减小，涂层电容增大，此期间为涂层的失效初期。在0~109 d时间范围内，3种无溶剂涂层在60 ℃下3.5%NaCl溶液中静态浸泡条件下的Nyquist图都可用图11a的等效电路图拟合，均呈现单容抗弧，容抗弧半径随时间延长而减小，但只出现一个时间常数，涂层一直处在失效初期。

随着冲刷时间的增加，可用图11b的等效电路图拟合环氧粉末涂层A和无溶剂环氧液体涂层C分别在9 d和12.5~18.5 d时间范围内的Nyquist图 (图8b和10b)。其中，$Q_{dl}$和$R_{ct}$分别为界面双电层电容和电荷转移电阻。可见，Nyquist图从单容抗弧转变为双容抗弧。无溶剂环氧液体涂层C (图10b) 虽然呈现一个容抗弧特征，但高频区域放大和EIS拟合结果均显示两个时间常数的特征，可能是因为此时界面的电化学反应很微弱阻抗谱难以区分开来[11-13]。此后，环氧粉末涂层A在12.5 d时 (图8c) 低频区出现实部收缩，出现电感特性，用图11c的等效电路图进行拟合，其中，$L$和$R_L$分别为电感和电感电阻。这主要是由于腐蚀介质在涂层中的不均匀传输造成表面缺陷部位先发生反应，腐蚀活性点引发了涂层的电感特性。在这段时间内，腐蚀性介质扩散到涂层/金属界面，在界面上发生电化学反应，此期间为涂层失效中期。环氧粉末涂层B在测试过程中没有出现明显双容抗弧的失效中期过程。

随着冲刷时间的进一步延长，从图9b可以看出，环氧粉末涂层B的Nyquist图在9 d时低频区出现扩散弧特征，用图11d等效电路模型进行拟合，并没有出现双容抗弧过程。这可能是因为环氧粉末涂层B内部存在大量孔隙 (或低交联密度区)，在砂粒和溶液的反复冲刷作用下相邻的孔隙 (或低交联密度区) 很快连通并形成导通通道，导致金属基体发生腐蚀，腐蚀产物堆积引起扩散弧特征，因此引入Warburg阻抗 ($Z_w$) 来拟合 (图11d)。Zhang等[12,13]认为涂层对金属/涂层界面的腐蚀产物向溶液方向扩散具有阻挡作用，使得腐蚀产物的扩散成为Faraday过程的控制步骤。随着冲刷时间的增加，环氧粉末涂层A (图9c) 和无溶剂环氧液体涂层C (图10c) 的

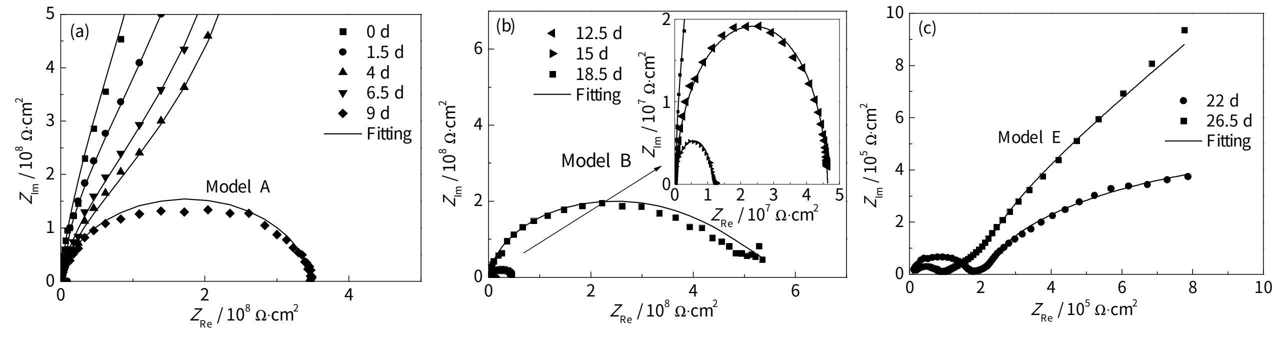



**图10** 无溶剂环氧液体涂层C在60 ℃下3.5%NaCl溶液中冲刷条件下浸泡不同时间的Nyquist图

**Fig.10** Nyquist plots of solvent-free epoxy liquid coating C immersed in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for 0~9 d (a), 12.5~18.5 d (b) and 22~26.5 d (c) under erosion condition

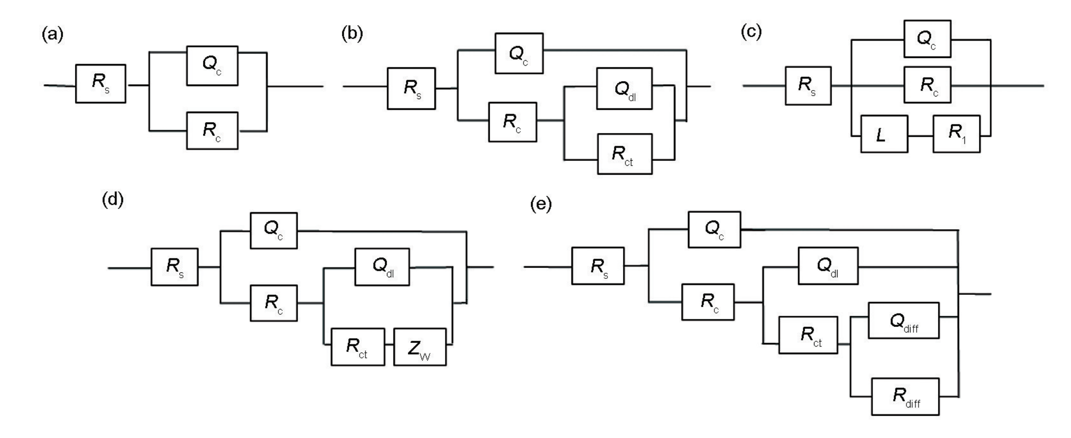
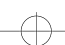



**图11** 无溶剂环氧涂层体系等效电路图

**Fig.11** Equivalent circuits for solvent-free epoxy coating system: (a) model A, (b) model B, (c) model C, (d) model D, (e) model E



EIS也是这种情况，可用图11e的等效电路进行拟合，其中，$Q_{diff}$和$R_{diff}$分别是扩散电容和扩散电阻。通常这种扩散行为并不是理想的Warburg阻抗，弥散指数 ($n$) 偏离0.5，此期间为涂层失效后期。

表1~3分别为3种无溶剂涂层在各个时间段的EIS等效元件参数的拟合结果。环氧粉末涂层A和无溶剂环氧液体涂层C的$R_c$明显呈现3个阶段：在冲刷初期下降缓慢，到中期时下降明显，后期基本稳定；而环氧粉末涂层B的$R_c$主要经历两个阶段，4 d时为$4.2\times10^{10}$ Ω·cm²，9 d时突然降至$8.9\times10^{6}$ Ω·cm²，由初期迅速过渡到后期，这是由于介质传输通道快速贯通，涂层局部区域快速失效，中期阶段缩短且不明显。经CLSM和SEM形貌观察验证，这种失效过程中经历不同阶段的可能原因是涂层内部孔隙率不同所导致的。$Q_c$在初期逐步增大，随着时间延长在中期基本趋于稳定，后期变化明显。$R_{ct}$表征涂层底部金属腐蚀过程的难易程度，环氧粉末涂层A和无溶剂环氧液体涂层C的$R_{ct}$均随浸泡时间的延长呈减小趋势，界面腐蚀速率随着冲刷浸泡时间的延长而增大。而环氧粉末涂层B的$R_{ct}$随浸泡时间的延长基本变化不大，说明涂层底部金属可能由于涂层内部孔隙联通产生了局部腐蚀，腐蚀产物堵塞小孔导致界面腐蚀延缓。

### 3.2 涂层电容$C_c$和低频阻抗值$|Z|_{0.01\ Hz}$的变化

通过等效电路拟合得到的$R_c$和$Q_c$往往会产生一定偏差，而且工作量大，不易快速评价涂层性能[10,14,15]。由于离子渗透对涂层电阻比较敏感，涂层电容通常反应涂层的吸水性，故常用涂层低频阻抗值来快速评价涂层对离子的阻挡特性，用高频处涂层电容快速评价涂层吸水性。Mansfeld等[14]认为涂层低频阻抗值$|Z|_{f\to0}$代表防腐涂层的电阻特性，能有效的表征防腐涂层对离子的屏蔽性能，认为：$|Z|_{f\to0}>1\times10^{9}$ Ω·cm²时，涂层性能非常好；$1\times10^{7}$ Ω·cm²$<|Z|_{f\to0}<1\times10^{9}$ Ω·cm²时，涂层性能下降但是仍能起到

**表1 环氧粉末涂层A在60 ℃下3.5%NaCl溶液中冲刷条件下浸泡不同时间的EIS拟合结果**

**Table 1 Fitted parameters of EIS of epoxy powder coating A immersed in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for different time under erosion condition**

| Time<br>d | $R_c$<br>Ω·cm² | $n_1$ | $Q_c$<br>F·cm$^{-2}$ | $R_{ct}$<br>Ω·cm² | $n_2$ | $Q_{dl}$<br>F·cm$^{-2}$ | $R_{diff}$<br>Ω·cm² | $n_3$ | $Q_{diff}$<br>F·cm$^{-2}$ | $L$<br>H·cm² | $R_L$<br>Ω·cm² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $1.9\times10^{11}$ | 1.00 | $7.5\times10^{-11}$ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1.5 | $4.8\times10^{10}$ | 0.91 | $2.5\times10^{-10}$ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 4 | $1.3\times10^{9}$ | 0.89 | $3.4\times10^{-10}$ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 9 | $2.6\times10^{8}$ | 0.89 | $3.7\times10^{-10}$ | $1.8\times10^{8}$ | 0.79 | $1.5\times10^{-8}$ | --- | --- | --- | --- | --- |
| 12.5 | $6.5\times10^{7}$ | 0.89 | $2.9\times10^{-10}$ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | $1.2\times10^{9}$ | $9.6\times10^{8}$ |
| 18.5 | $3.9\times10^{5}$ | 1.00 | $9.1\times10^{-11}$ | $3.4\times10^{5}$ | 1.00 | $8.5\times10^{-11}$ | $4.7\times10^{5}$ | 0.33 | $2.1\times10^{-7}$ | --- | --- |
| 22 | $1.3\times10^{5}$ | 1.00 | $1.1\times10^{-10}$ | $2.1\times10^{5}$ | 0.37 | $1.8\times10^{-8}$ | $3.8\times10^{5}$ | 1.00 | $1.1\times10^{-10}$ | --- | --- |
| 26.5 | $7.9\times10^{4}$ | 0.20 | $6.8\times10^{-8}$ | $2.1\times10^{5}$ | 1.00 | $1.3\times10^{-10}$ | $1.3\times10^{5}$ | 1.00 | $3.4\times10^{-10}$ | --- | --- |

**表2 环氧粉末涂层B在60 ℃下3.5%NaCl溶液中冲刷条件下浸泡不同时间的EIS拟合结果**

**Table 2 Fitted parameters of EIS of epoxy powder coating B immersed in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for different time under erosion condition**

| Time / d | $R_c$ / Ω·cm² | $n_1$ | $Q_c$ / F·cm$^{-2}$ | $R_{ct}$ / Ω·cm² | $n_2$ | $Q_{dl}$ / F·cm$^{-2}$ | $R_{diff}$ / Ω·cm² | $n_3$ | $Q_{diff}$ / F·cm$^{-2}$ | $Z_w$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $1.2\times10^{12}$ | 1.00 | $1.0\times10^{-10}$ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1.5 | $5.0\times10^{10}$ | 0.96 | $1.5\times10^{-10}$ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 4 | $4.2\times10^{10}$ | 0.94 | $2.8\times10^{-10}$ | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 9 | $8.9\times10^{6}$ | 0.96 | $2.1\times10^{-10}$ | $8.50\times10^{7}$ | 0.37 | $2.6\times10^{-9}$ | --- | --- | --- | $1.1\times10^{-7}$ |
| 12.5 | $8.0\times10^{5}$ | 0.94 | $3.1\times10^{-10}$ | $5.20\times10^{6}$ | 0.38 | $7.0\times10^{-8}$ | $2.9\times10^{7}$ | 0.66 | $9.1\times10^{-8}$ | --- |
| 15 | $1.0\times10^{6}$ | 0.93 | $3.1\times10^{-10}$ | $6.30\times10^{6}$ | 0.49 | $4.1\times10^{-8}$ | $4.6\times10^{6}$ | 1.00 | $2.0\times10^{-6}$ | --- |
| 18.5 | $5.4\times10^{5}$ | 1.00 | $1.4\times10^{-10}$ | $1.60\times10^{6}$ | 0.46 | $3.1\times10^{-7}$ | $1.0\times10^{8}$ | 1.00 | $1.2\times10^{-7}$ | --- |
| 22 | $1.7\times10^{5}$ | 0.86 | $9.2\times10^{-10}$ | $2.30\times10^{6}$ | 0.57 | $4.1\times10^{-7}$ | $7.7\times10^{10}$ | 1.00 | $5.9\times10^{-4}$ | --- |
| 26.5 | $4.8\times10^{5}$ | 0.89 | $5.8\times10^{-10}$ | $2.55\times10^{6}$ | 0.46 | $4.4\times10^{-7}$ | $3.4\times10^{6}$ | 1.00 | $2.0\times10^{-7}$ | --- |

保护作用；当$|Z|_{f\to 0}$<1×10^7^ Ω·cm²时，涂层对离子侵蚀已经失去保护作用。Walter[15]认为涂层电容可选用高频处 (10⁴ Hz) 阻抗的虚部$Z_{Im}$来计算涂层电容，即：

$$Q_c = \frac{1}{2\pi f Z_{Im}} \tag{1}$$

其中，$f$=10⁴ Hz。

图12~14分别为环氧粉末涂层A和B以及无溶剂环氧液体涂层C在不同条件下$Q_c$和$|Z|_{0.01\ Hz}$随浸泡时间的变化。由图12a~14a可以看出，静态浸泡条件下，在实验时间范围内，3种涂层的$Q_c$经历两个阶段：第一阶段涂层吸水至饱和，时间相对于冲刷条件下较长，在此阶段，涂层的$\lg Q_c$与$t^{1/2}$呈线性关系，说明初始阶段$H_2O$在3种涂层中扩散呈现Fick模式[16]；第二阶段涂层吸水饱和，所经历的时间较长，在测试实验时间内还处于饱和动态平衡阶段。

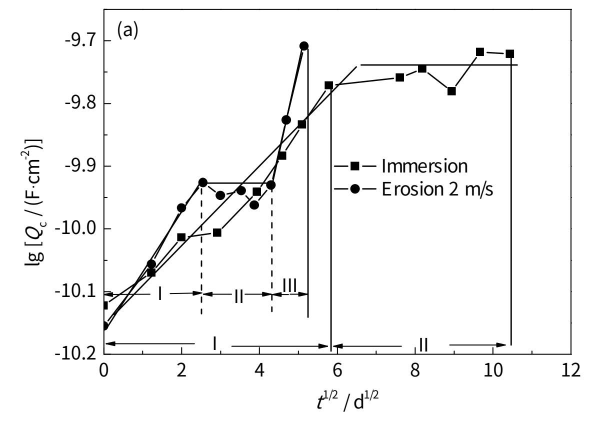
流动冲刷条件下，3种涂层在初始阶段吸水性均呈现Fick模式。环氧粉末涂层A和无溶剂环氧液体涂层C的涂层电容经历3个阶段：第一阶段涂层快速吸水，吸水速率明显快于静态浸泡条件下的，说明冲刷条件加速了$H_2O$在涂层中的传输速率；第二阶段涂层吸水饱和，所经历的时间明显短于静态浸泡过程；接着出现第三阶段，$Q_c$迅速增大，涂层结构发生变化，直至失效。环氧粉末涂层B的涂层电容主要经历两个阶段：快速吸水的第一阶段和迅速增大的第三阶段，吸水饱和的第二阶段相对不明显。

由图12b~14b可以看出，静态浸泡条件下，在实验时间范围内3种涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$随时间延长呈现缓慢下降趋势，$|Z|_{0.01\ Hz}$变化不明显，始终大于1×10⁸ Ω·cm²，表明离子侵入速度较慢，涂层保护和屏蔽性能良好。而流动冲刷条件下，环氧粉末涂层A和无溶剂环氧液体涂层C的$|Z|_{0.01\ Hz}$变化非常明显，$|Z|_{0.01\ Hz}$呈现3个阶段：初期下降缓慢，随着时间延长到中期时下降明显，后期下降趋缓；而环氧粉末涂层B的$|Z|_{0.01\ Hz}$主要经历两个阶段，由初期迅速过渡到后期，中期阶段不明显。这与等效电路拟合得到的结

**表3 无溶剂环氧液体涂层C在60 ℃下3.5%NaCl溶液中冲刷条件下浸泡不同时间的EIS拟合结果**

**Table 3 Fitted parameters of EIS of solvent-free epoxy liquid coating C immersed in 3.5%NaCl solution at 60 ℃ for different time under erosion condition**

| Time / d | $R_c$ / Ω·cm² | $n_1$ | $Q_c$ / F·cm⁻² | $R_{ct}$ / Ω·cm² | $n_2$ | $Q_{dl}$ / F·cm⁻² | $R_{diff}$ / Ω·cm² | $n_3$ | $Q_{diff}$ / F·cm⁻² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 7.5×10¹⁰ | 1.00 | 6.7×10⁻¹¹ | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1.5 | 3.3×10¹⁰ | 0.92 | 2.1×10⁻¹⁰ | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 4 | 7.7×10⁹ | 0.91 | 2.4×10⁻¹⁰ | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 9 | 3.8×10⁸ | 0.95 | 1.7×10⁻¹⁰ | 3.1×10⁸ | 1.00 | 1.8×10⁻¹⁰ | --- | --- | --- |
| 12.5 | 3.5×10⁷ | 0.95 | 1.7×10⁻¹⁰ | 8.3×10⁶ | 0.66 | 1.1×10⁻⁹ | --- | --- | --- |
| 15 | 2.1×10⁶ | 0.96 | 1.4×10⁻¹⁰ | 1.6×10⁷ | 0.05 | 3.2×10⁻⁸ | --- | --- | --- |
| 18.5 | 2.9×10⁸ | 0.95 | 1.8×10⁻¹⁰ | 1.0×10⁹ | 0.26 | 3.2×10⁻⁹ | --- | --- | --- |
| 22 | 1.6×10⁵ | 0.92 | 2.8×10⁻¹⁰ | 1.6×10⁵ | 0.45 | 3.2×10⁻⁶ | 2.1×10⁶ | 1.00 | 2.1×10⁻⁶ |
| 26.5 | 8.5×10⁴ | 0.83 | 9.5×10⁻¹⁰ | 4.6×10⁵ | 0.52 | 3.3×10⁻⁶ | 7.7×10¹⁴ | 1.00 | 2.1×10⁻⁶ |



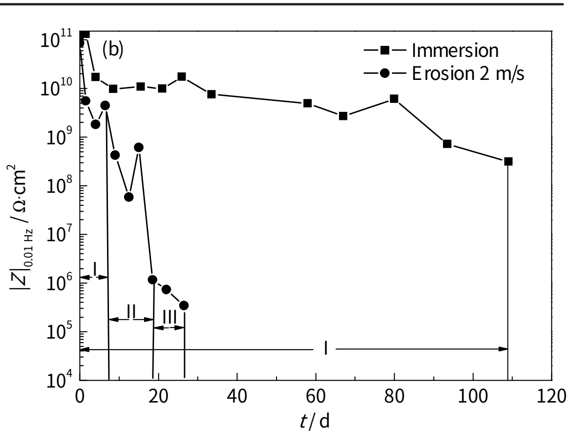




图12 60 ℃时环氧粉末涂层A在不同条件下$Q_c$和$|Z|_{0.01\ Hz}$随时间的变化曲线

**Fig.12** Evolutions of $Q_c$ (a) and $|Z|_{0.01\ Hz}$ (b) of epoxy powder coating A during immersion under static and erosion conditions at 60 ℃

果基本相同，说明此方法可用来快速评价涂层性能。冲刷条件下3种涂层的$|Z|_{0.01\ Hz}$随时间的下降速率明显大于静态浸泡条件下的，这说明和静态浸泡对比，冲刷明显加速了无溶剂环氧涂层的失效。

### 3.3 涂层断面形貌和冲刷后表面形貌观察

对3种无溶剂环氧涂层进行了CLSM断面形貌观察。由图15中可以看到，环氧粉末涂层A、B和无溶剂环氧液体涂层C均存在断面孔隙，孔隙直径约为20~30 μm，从孔隙存在的位置来看，环氧粉末涂层A和B体系孔隙主要集中于涂层/金属界面处，而无溶剂环氧液体涂层C体系孔隙主要存在于涂层本体且接近涂层表面。从孔隙的数量来看，环氧粉末涂层B体系孔隙数量最多，环氧粉末涂层A体系次之，无溶剂环氧液体涂层C体系最少。3种涂层体系

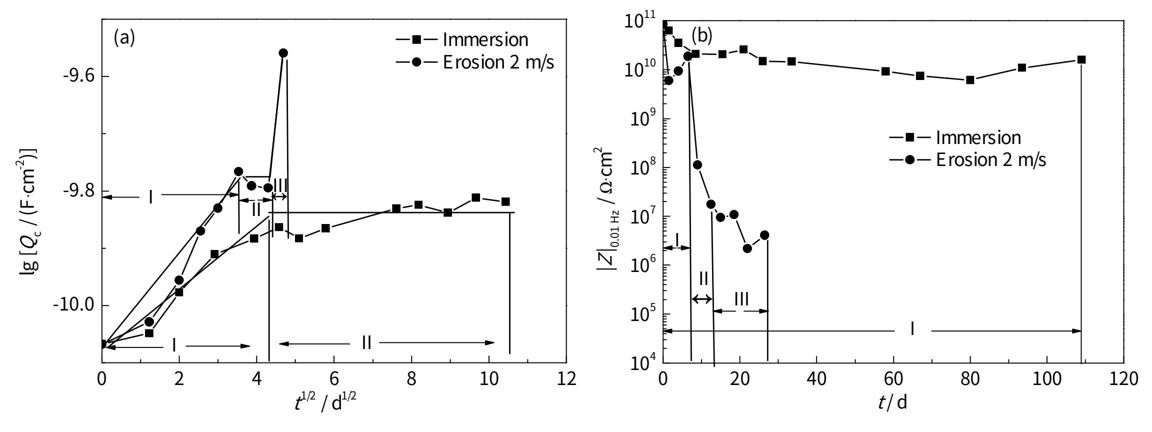



图13 60 ℃时环氧粉末涂层B在不同条件下$Q_c$和$|Z|_{0.01\ Hz}$随时间的变化曲线

**Fig.13** Evolutions of $Q_c$ (a) and $|Z|_{0.01\ Hz}$ (b) of epoxy powder coating B during immersion under static and erosion conditions at 60 ℃

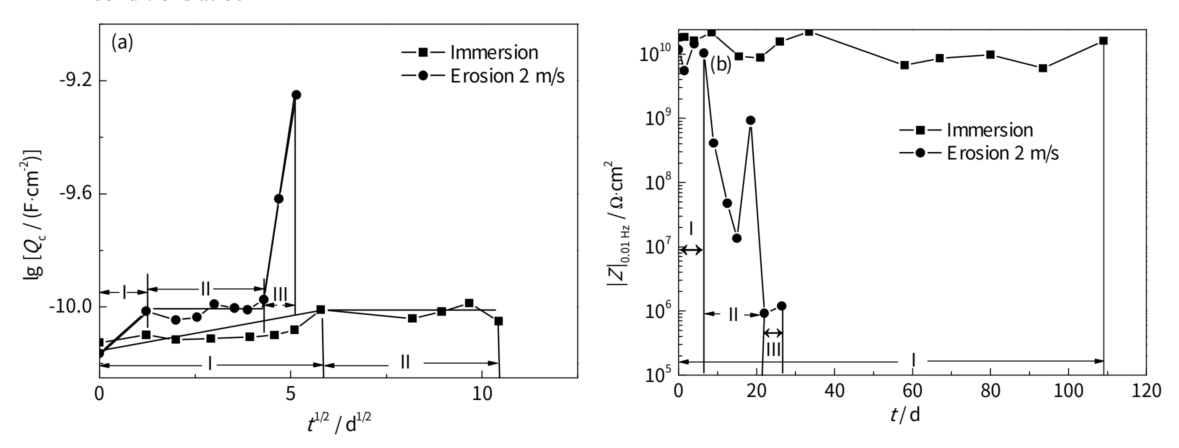



图14 60 ℃时无溶剂环氧液体涂层C在不同条件下$Q_c$和$|Z|_{0.01\ Hz}$随时间的变化曲线

**Fig.14** Evolutions of $Q_c$ (a) and $|Z|_{0.01\ Hz}$ (b) of epoxy powder coating C during immersion under static and erosion conditions at 60 ℃

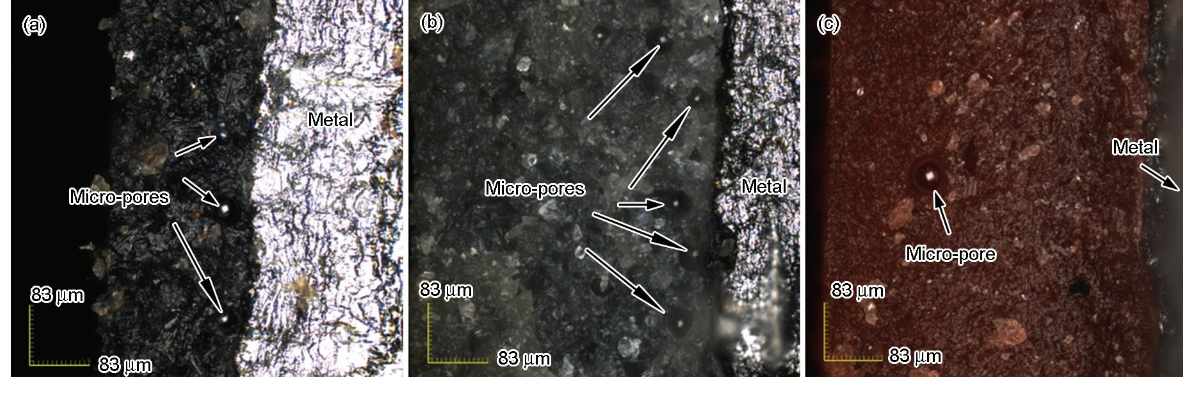
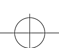



图15 环氧粉末涂层A、B和无溶剂环氧涂层C体系的CLSM断面形貌图

**Fig.15** CLSM section morphologies of epoxy powder coatings A (a) and B (b), and solvent-free epoxy liquid coating C (c)



孔隙的数量以及存在位置的不同主要是由涂层的成膜和固化方式不同导致的:由于环氧粉末涂层A和B体系均采用高温固化成膜方式,在高温静电喷涂过程中残留在涂层内部的空气和低熔点物质没有足够的时间迁移到表面进行消泡,而接近金属处温度最高,涂料凝胶化时间最短,因此孔隙数量较多且位置多位于涂层/金属界面处。而无溶剂环氧液体涂层C为常温慢速固化成膜,相比于环氧粉末涂层A和B体系固化时间长得多,初期空气和助剂小分子等有足够时间迁移出表面或者聚集在表面附近,在固化后期由于涂层已经接近表干,残留气体或少量低沸点物质只能聚集在表面附近,因而孔隙数量较少且存在于涂层表面附近区域。环氧粉末涂层A和B体系虽然同为环氧粉末且采用高温固化方式,但是环氧粉末涂层A固化速度慢于环氧粉末涂层B,涂层具有较好流平和长距离高分子迁移的过程,喷涂过程中残留在涂层内部的气体或小分子结构有相对较多的时间迁移出表面,因此环氧粉末涂层A孔隙率少于环氧粉末涂层B的。这些孔隙的存在,首先,减少了涂层的有效厚度,其次,在涂层/界面处有接近裸露的金属存在,当腐蚀性介质扩散到界面的时候,这些裸露的地方会优先发生腐蚀。而无溶剂环氧液体涂层C虽然在涂层/金属界面处并没有发现孔隙的存在,但是在涂层本体内存在孔隙,只是减少了涂层的有效厚度;在冲刷条件下,由于介质的连续冲刷,介质对涂层不断冲击,造成涂层的物理切屑磨损,扩大涂层中的微孔隙同时连通新的小孔,使得存在于涂层中比较邻近的孔隙或低交联密度区连通形成导通路径,导致腐蚀介质沿导通路径很快到达涂层/金属界面,使界面腐蚀发生速率快于静态浸泡条件下的。

为了进一步验证涂层成膜过程中所产生的内部孔隙是导致涂层加速失效的重要原因,对冲刷后无溶剂环氧涂层的表面形貌进行观察。由图16可知,环氧粉末涂层A和无溶剂环氧液体涂层C的冲蚀机制基本是一致的,都属于选择性冲刷[8],起抗冲蚀作用的主要是树脂基体,在砂粒的冲击下,颜填料被冲掉或击碎,这种物理的磨损作用相当于减小了涂层的有效厚度,使腐蚀性介质更快到达涂层/金属界面,导致涂层失效速度加快。环氧粉末涂层B的冲

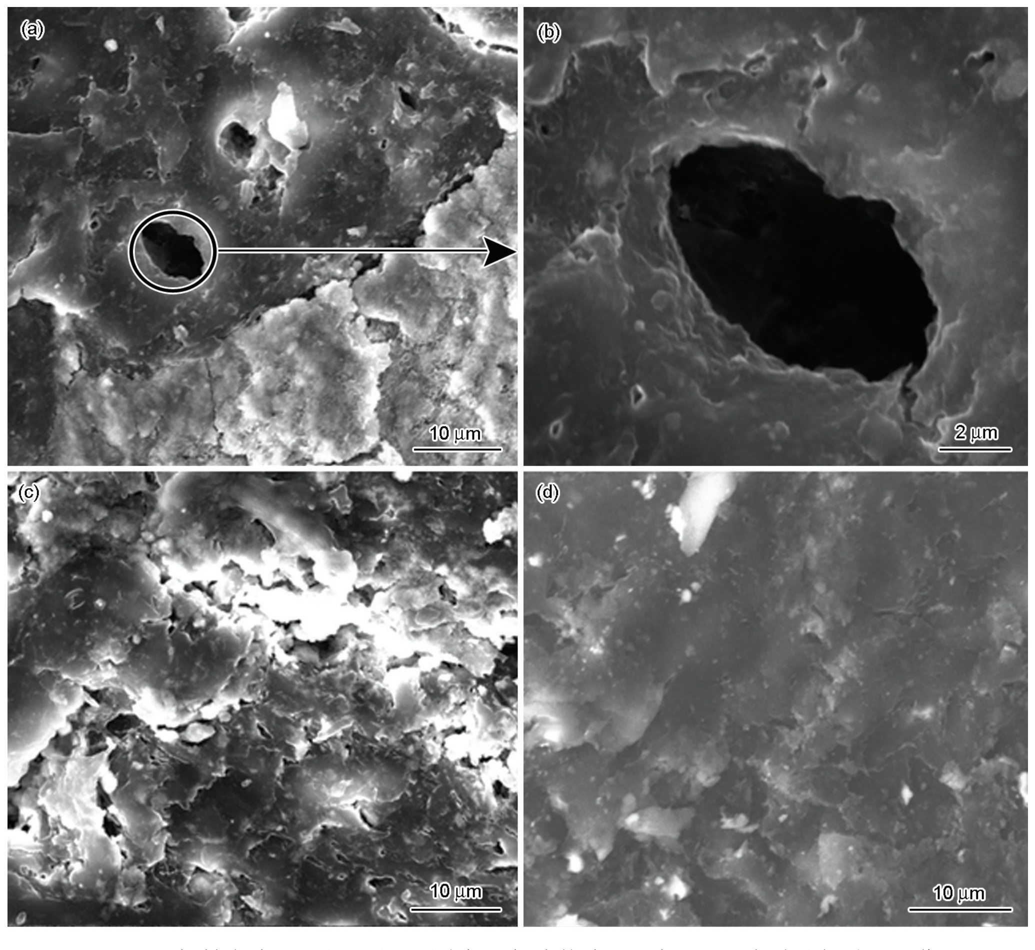



**图16** 环氧粉末涂层B和A以及无溶剂环氧液体涂层C在26.5 d冲刷后表面SEM像

**Fig.16** SEM surface morphologies of epoxy powder coating B (a, b), epoxy powder coating A (c) and solvent-free epoxy liquid coating C (d) after erosion test for 26.5 d

蚀表面存在孔洞，这些孔洞的存在很大程度上缩短了腐蚀介质扩散到达涂层/金属界面的距离，减少了涂层的有效厚度的同时形成导通通道，导致涂层快速失效。这与涂层断面孔隙观察结果是一致的。

## 4 结论

(1) 和静态浸泡条件对比，冲刷条件加速了无溶剂环氧涂层服役的失效历程，可用来快速评价防腐涂层在流动和含砂条件下的防腐性能。

(2) 流动冲刷条件下，环氧粉末涂层A和无溶剂环氧液体涂层C结构比较致密，失效过程可分为3个阶段：初期，水、离子等腐蚀性介质在涂层中传输，使涂层屏蔽性能降低；中期，腐蚀性介质到达金属/涂层界面，界面电化学腐蚀反应开始发生；后期，电化学反应进一步进行，腐蚀产物堆积，继而导致涂层失效。而环氧粉末涂层B由于内部的孔隙数量较多，较快形成连通孔，失效中期阶段缩短且不明显，失效过程主要表现为两个阶段。

(3) 涂层成膜过程中所产生的内部孔隙是导致流动冲刷条件下涂层加速失效的重要原因之一。优化涂层的成膜方式和固化工艺以获得均匀致密的结构，是改善耐久性涂层性能的关键。

## 参考文献


[1] Lau K. Corrosion of Epoxy-coated Reinforcement in Marine Bridges with Locally Deficient Concrete [M]. Florida: University of South Florida, 2010

[2] Yang H, Lu W Z, Li J, et al. Water absorption behavior of a kind of epoxy powder coating [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2014, 26(5): 420
(杨海, 陆卫中, 李京等. 一种环氧粉末涂层的吸水性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(5): 420)

[3] Yang H, Lu W Z, Li J, et al. Degradation behavior of fusion bonded epoxy powder coating on Q235 carbon steel in 1.5 mol/L NaCl solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2014, 34(4): 382
(杨海, 陆卫中, 李京等. 环氧粉末涂层在1.5 mol/L NaCl溶液中的失效行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 382)

[4] Wei Y H, Zhang L X, Ke W. Comparison of the degradation behavior of fusion bonded epoxy powder coating systems under flowing and static immersion [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 1449

[5] Thu Q L, Bierwagen G P, Touzain S. EIS and EN measurements for three different organic coatings on aluminum [J]. Prog. Org. Coat., 2001, 42: 179

[6] Wang Y, Bierwagen G P. A new acceleration factor for the testing of corrosion protective coating: flow-induced coating degradation [J]. J. Coat. Technol. Res., 2009, 6: 429

[7] Luo S Z, Lu Z J, Zheng Y G. Investigation on the relationship between erosion resistance and curing degree of epoxy powder coating [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2000, 20(4): 193
(骆素珍, 鲁自界, 郑玉贵. 环氧粉末涂层的冲蚀性能及其与固化度之间的关系 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(4): 193)

[8] Luo S Z, Zheng Y G , Li J, et al. Erosion resistance of epoxy powder coating [J]. Chin. J. Mater. Res., 2000, 14(5): 517
(骆素珍, 郑玉贵, 李劲等. 环氧粉末涂层的抗冲蚀性能 [J]. 材料研究学报, 2000, 14(5): 517)

[9] Luo S Z, Zheng Y G, Li J, et al. Influence of content and size of sand in slurries on erosion behavior of epoxy powder coating [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2002, 14(2): 63
(骆素珍, 郑玉贵, 李劲等. 浆体含砂量和砂粒径对环氧粉末涂层冲蚀规律的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(2): 63)

[10] Mobin M, Malik A U, Andijani I N, et al. Performance evaluation of some fusion-bonded epoxy coatings under water transmission line conditions [J]. Prog. Org. Coat., 2008, 62: 369

[11] Zhu C F, Xie R, Xue J H, et al. Studies of the impedance of models and water transport behavior of cathodically polarized coating [J]. Electrochem. Acta, 2011, 56: 5828

[12] Zhang J T, Hu J M, Zhang J Q, et al. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 51: 145

[13] Zhang J T, Hu J M, Zhang J Q, et al. Studies of impedance models and water transport behaviors of polypropylene coated metals in NaCl solution [J]. Prog. Org. Coat., 2004,49: 293

[14] Mansfeld F, Tsai C H. Determination of coating deterioration with EIS I. Basic relationships [J]. Corrosion, 1991, 47: 958

[15] Walter G W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals [J]. Corros. Sci., 1986, 26: 681

[16] Brasher D M, Kingsbury A H. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake [J]. J. Appl. Chem., 1954, 4: 62